

M.H

**PCT**

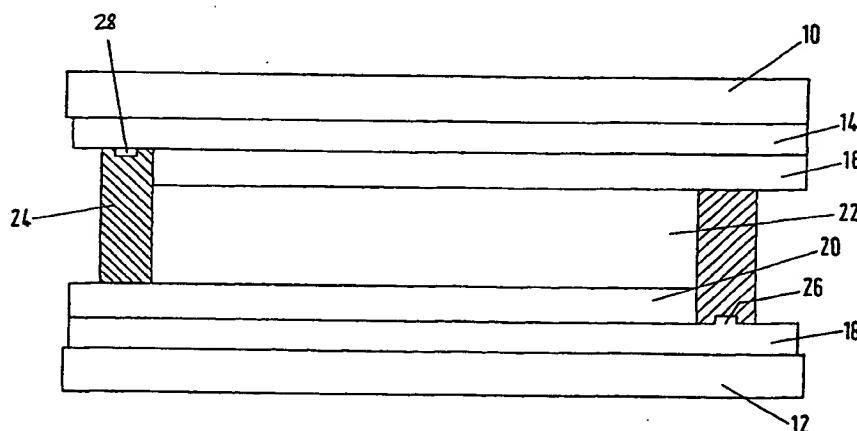
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro



**INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)**

<b>(51) Internationale Patentklassifikation 7 :</b> <b>C23C 14/08, G02F 1/15, C09K 9/00</b>		<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> <b>WO 00/12774</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> <b>9. März 2000 (09.03.00)</b>
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/DE99/02582			<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AE, AL, AM, AT, AT (Gebrauchsmuster), AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, CZ (Gebrauchsmuster), DK, DK (Gebrauchsmuster), EE, EE (Gebrauchsmuster), ES, FI, FI (Gebrauchsmuster), GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SK (Gebrauchsmuster), SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
<b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 13. August 1999 (13.08.99)			
<b>(30) Prioritätsdaten:</b> 198 39 299.0      28. August 1998 (28.08.98)      DE			
<b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> FLACHGLAS AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Siemensstrasse 3, D-90766 Fürth (DE).			
<b>(72) Erfinder; und</b>			<b>Veröffentlicht</b>
<b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> NÖTHE, Axel [DE/DE]; Amtsstrasse 72, D-44575 Castrop-Rauxel (DE). MENZEL, Stefan [DE/DE]; Köhlerweg 7b, D-93437 Furth im Wald (DE).			Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.
<b>(74) Anwalt:</b> BOEHMERT & BOEHMERT; Hollerallee 32, D-28209 Bremen (DE).			

**(54) Title:** METHOD FOR PRODUCING AN ELECTROCHROMIC LAYER**(54) Bezeichnung:** VERFAHREN ZUM HERSTELLEN EINER ELEKTROCHROMEN SCHICHT**(57) Abstract**

The invention relates to a method for producing an electrochromic layer on a substrate by cathodic sputtering of a target in a coating atmosphere containing an inert gas, especially argon, and hydrogen ions. The method is characterised in that at least one gaseous hydrocarbon is added to the coating atmosphere. The invention also relates to an electrochromic element with at least one electrochromic layer produced according to the inventive method.

**(57) Zusammenfassung**

Ein Verfahren zum Herstellen einer elektrochromen Schicht auf einem Substrat durch Kathodenerstäubung eines Targets in einer Edelgas, insbesondere Argon, und Wasserstoffionen enthaltenden Beschichtungsatmosphäre ist dadurch gekennzeichnet, dass der Beschichtungsatmosphäre mindestens ein gasförmiger Kohlenwasserstoff zugesetzt wird. Offenbart wird weiter ein elektrochromes Element mit mindestens einer elektrochromen Schicht, die nach einem solchen Verfahren hergestellt worden ist.

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

## Verfahren zum Herstellen einer elektrochromen Schicht

### Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Herstellen einer elektrochromen Schicht auf einem Substrat durch Kathodenerstörung eines Targets in einer Wasserstoffionen enthaltenden Beschichtungsatmosphäre sowie auf ein elektrochromes Element mit mindestens einer solchen Schicht.

Als elektrochrome Schichten werden Schichten bezeichnet, die reversibel Kationen, insb.  $H^+$ -Ionen oder  $Li^+$ -Ionen, aufnehmen (interkalieren) und wieder abgeben (dekalieren) können, wobei sich ihre optischen Eigenschaften in der Regel ändern. Sie bestehen meist aus Metalloxiden oder Metallmischoxiden. Elektrochrome Materialien umfassen anodisch und kathodisch einfärbbare Materialien wie auch reine Ionenspeicher-Materialien, deren optische Eigenschaften nur wenig oder gar nicht von der Menge der interkalierten Kationen abhängen.

Elektrochrome Elemente finden zunehmendes Interesse als sogenannte intelligente Fenster, deren Lichttransmission oder andere optische Eigenschaften durch das zeitweise Anlegen einer elektrischen Spannung gezielt beeinflusst werden können. Derartige elektrochrome Elemente bestehen in der Regel aus einseitig mit Leitschichten versehenen Substraten, insbesondere aus transparentem Glas oder Kunststoff, wobei auf den Leitschichten jeweils eine elektrochrome Schicht angeordnet ist. Die so beschichteten Substrate werden unter Zwischenschaltung eines Elektrolyten (Ionenleiters) miteinander verbunden. Durch Anlegen einer Spannung an die Leitschichten werden im elektrochromen Element befindliche Kationen, in der Regel  $H^+$ - oder  $Li^+$ -Ionen, in eine der elektrochromen Schichten (die elektrochrome Schicht im eigentlichen Sinne) interkaliert, wodurch sich deren optische Eigenschaften im gewünschten Sinne ändern. Die andere elektrochrome Schicht, die meist aus einem anderen Material als die erstgenannte elektrochrome Schicht besteht, dient häufig als ihre optischen Eigenschaften nicht nennenswert ändernde Ionenspeicherschicht, die beim Anlegen einer Spannung mit umgekehrtem Vorzeichen die nunmehr aus der anderen elektrochromen Schicht dekaliierten Kationen aufzunehmen in der Lage ist.

- 2 -

Ein derartiges elektrochromes Element ist beispielsweise den Veröffentlichungen DE 197 06 918 A1, EP 0 683 215 A1, WO 95 / 31 746 A1 zu entnehmen. Als Material für die elektrochrome Schicht im eigentlichen Sinne, die ihre optischen Eigenschaften beim Interkalieren und Dekalieren von Kationen deutlich ändert, hat sich in der Praxis vor allem Wolframoxid ( $WO_x$ ), als Mischoxid oder mit Dotierungszusätzen durchgesetzt. Als Material für elektrochrome Schichten, die als Ionenspeicherschichten verwendet werden, sind u.a. Mischoxide wie Cer-Titan-Oxid oder Vanadium-Titan-Oxid bekannt.

Zur Herstellung solcher elektrochromer Schichten werden eine Reihe von unterschiedlichen Be- schichtungsverfahren eingesetzt, darunter z.B. chemische Verfahren wie CVD oder Sol-Gel- Verfahren sowie physikalische Verfahren wie verschiedene Aufdampfverfahren, Ionenplattieren oder Kathodenerstäubung. Für großflächige elektrochrome Elemente kommt für die Herstellung der einzelnen Schichten aus wirtschaftlichen Gründen vor allem die Kathodenerstäubung in Betracht, und dabei insbesondere die reaktive Gleichspannungs- oder Mittelfrequenz-Magnetron-Kathodenerstäubung von metallischen oder halbleitenden Targets.

Elektrochrome Schichten sind in der Regel nicht unmittelbar nach ihrer Herstellung bzw. nach dem Zusammenbau aller Bestandteile zu einem elektrochromen Element voll funktionsfähig. Sie müssen vielmehr konditioniert werden, was bedeutet, daß die elektrochromen Schichten oder das elektrochrome Element mehrfach zyklisch geladen und entladen werden, bis der angestrebte maximale Transmissionsshub erreicht wird. Transmissionsshub bedeutet die Transmissionssdifferenz zwischen dem eingefärbten und entfärbten Zustand der elektrochromen Schicht bzw. des elektrochromen Elements. Erst danach ist das elektrochrome Element über einen langen Zeitraum gebrauchsfähig und zwischen definierten Anfangs- und Endzuständen schaltbar. Konditioniert man nach dem Stand der Technik hergestellte elektrochrome Schichten mit Hilfe eines Flüssigelektrolyten wie Propylencarbonat mit darin gelöstem Li-Salz und einer Standard-Gegenelektrode, so stellt man fest, daß beim ersten Lade-/Entladezyklus eine erhebliche Differenz zwischen der interkalierten und der dekalierten Ladungsmenge auftritt. Die hieraus erreichbare sogenannte Blindladung (Einheit:  $mC/cm^2$ ) besteht aus positiven Ladungsträgern, z.B.  $H^+$ -Ionen oder  $Li^+$ -Ionen, die nach dem ersten Ladezyklus irreversibel in der elektrochromen Schicht verbleiben und damit die Zahl der für das elektrochrome Element verfügbaren Ladungsträger dauerhaft reduzieren. Dabei wurde beobachtet, daß mit einer zunehmenden positiven Blindladung die Dauer der erforderlichen Konditionierung des elektrochromen Elements dra-

- 3 -

stisch zunimmt. Ein lang andauernder Konditionierungsprozeß verteuert aber die Produktion und ist somit unerwünscht. Nach dem Stand der Technik hergestellte elektrochrome Schichten verfügen außerdem häufig über eine unzureichende Speicherkapazität oder eine zu geringe Einfärbefizienz (Verhältnis aus Transmissionshub zu interkaliertter Ladung pro Flächeneinheit).

Aus der GB 2 086 601 A ist ein Verfahren gemäß dem Oberbegriff von Anspruch 1 bekannt. Der Beschichtungsatmosphäre werden gemäß dieser Veröffentlichung Sauerstoff und Wasserdampf zugesetzt, um ausgehend von metallischen Targets elektrochrome Hydroxidschichten herzustellen. Als gegenüber der Kathodenerstäubung mit einer Wasserdampf enthaltenden Beschichtungsatmosphäre klar bevorzugtes Beschichtungsverfahren wird das reaktive Ionenplattieren unter Wasserdampfzusatz angewendet. Die so hergestellten elektrochromen Schichten werden für die Fertigung von elektrochromen Displays genutzt, bei denen H<sup>+</sup>-Ionen als Ladungsträger zum Einsatz kommen. In einem großtechnischen Sputterprozeß ist der Zusatz von Wasserdampf zur Beschichtungsatmosphäre nur sehr schwierig zu kontrollieren und führt zu großen Ungleichmäßigkeiten in den Schichteigenschaften und in der Schichtdickenverteilung.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren bereitzustellen, mit dem durch Kathodenerstäubung elektrochrome Schichten mit allenfalls geringer positiver oder sogar negativer Blindladung herstellbar sind. Mit dem Verfahren sollen außerdem elektrochrome Schichten mit hoher Speicherkapazität (Aufnahmefähigkeit) für positiv geladene Ionen, insbesondere H<sup>+</sup>-Ionen oder Li<sup>+</sup>-Ionen, herstellbar sein. Dabei soll das Beschichtungsverfahren einfacher zu kontrollieren sein als die Kathodenerstäubung in einer Beschichtungsatmosphäre mit Wasserdampfzusatz.

Zur Lösung dieser Aufgabe schlägt die Erfindung vor, daß der Beschichtungsatmosphäre mindestens ein gasförmiger Kohlenwasserstoff zugesetzt wird. Besonders geeignet sind dabei die gesättigten Kohlenwasserstoffe, und dabei vor allem Methan. Dieser gasförmige gesättigte Kohlenwasserstoff zeichnet sich durch ein besonders hohes Verhältnis von Wasserstoff zu Kohlenstoff je Molekül aus. Es hat sich gezeigt, daß die angestrebten Wirkungen des erfindungsgemäßen Zusatzes zur Beschichtungsatmosphäre dann am besten erreicht wird, wenn das Verhältnis von Wasserstoff zu Kohlenstoff im Molekül des Kohlenwasserstoffs hoch ist, da bei zu hohem Kohlenstoffgehalt des Moleküls zuviel Kohlenstoff in die Schichten eingebaut wird, wodurch sich die elektrochromen Eigenschaften verschlechtern können. Außerdem kann bei ei-

- 4 -

nem hohen H:C-Verhältnis der Gesamtdruck der Beschichtungsatmosphäre vergleichsweise niedrig und damit die Beschichtungsrate relativ hoch eingestellt werden. Andere geeignete Gase sind vor allem Ethan, Propan oder Butan. Es versteht sich, daß der Beschichtungsatmosphäre außerdem stets ein Edelgas, im Normalfall Argon, zugesetzt wird, das als nicht-reaktives Gas zur Targetzerstäubung benötigt wird.

Vor allem bei der im Rahmen der Erfindung besonders bevorzugten reaktiven Kathodenzerstäubung von metallischen oder halbleitenden Targets wird der Beschichtungsatmosphäre außerdem Sauerstoff zugesetzt werden. Dabei wird das Volumenverhältnis von zugesetztem Kohlenwasserstoff zu zugesetztem Sauerstoff bevorzugt im Bereich von 3 : 1 bis 1 : 3, insbesondere etwa 1 : 1, eingestellt. Mit geringeren Mengen an Kohlenwasserstoffen können die angestrebten Wirkungen nicht mehr in ausreichendem Maße erzielt werden, während bei höheren Anteilen von Kohlenwasserstoffen die elektrochromen Eigenschaften der Schichten schlechter werden oder das Sputterverfahren schlechter kontrollierbar wird.

Besonders bevorzugt ist es, wenn bei der reaktiven Kathodenzerstäubung das Volumenverhältnis von Argon zu Sauerstoff im Bereich von 3 : 1 bis 1 : 3, insbesondere etwa 1 : 1, liegt.

Die angegebenen Verhältnisse werden durch entsprechende Einstellungen der Dosierventile für die jeweiligen Gase eingestellt. Ein Verhältnis von 1 : 1 entspricht beispielsweise der gleichen Einstellung der Gasflußrate für beide Gase.

Eine ausreichend hohe Beschichtungsrate sowie besonders gute Schichteigenschaften werden erreicht, wenn mit einem Gesamtdruck der Beschichtungsatmosphäre von  $0,3 \cdot 10^{-2}$  mbar bis  $10^{-1}$  mbar, insbesondere von  $1 \cdot 10^{-2}$  mbar bis  $4 \cdot 10^{-2}$  mbar, gearbeitet wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich insbesondere zur Herstellung von elektrochromen Schichten auf Basis von Wolframoxid, wofür dann ein aus Wolfram oder einer Wolframlegierung bestehendes Target eingesetzt wird. Eine andere Anwendung sieht vor, daß ein Molybdän, Titan, Cer, Vanadium und/oder Zirkon enthaltendes Target verwendet wird.

- 5 -

Das Verfahren wird bevorzugt so geführt, daß elektrochrome Schichten in einer Dicke im Bereich von 50 nm bis 500 nm erhalten werden. Dünnerne Schichten verfügen im Normalfall nicht mehr über einen ausreichenden Transmissionshub bzw. eine ausreichende Speicherkapazität für Ladungsträger. Dickere Schichten sind bringen keine nennenswerten Vorteile und sind nicht mehr wirtschaftlich in gleichmäßiger Qualität herstellbar.

Mit erfindungsgemäß hergestellten elektrochromen Schichten können elektrochrome Elemente mit hoher Einfärbeeffizienz (hohem Transmissionshub je interkalierter Ladung pro Einheitsfläche) hergestellt werden. In einigen Fällen wurde außerdem eine erhöhte Interkalationsgeschwindigkeit von H<sup>+</sup>-Ionen oder Li<sup>+</sup>-Ionen in so hergestellten elektrochromen Schichten beobachtet, so daß elektrochrome Elemente mit höherer Schaltgeschwindigkeit als mit herkömmlich aufgebrachten elektrochromen Schichten hergestellt werden konnten. Vor allem aber kann die zum Konditionieren des elektrochromen Elements benötigte Zeit durch den Einsatz der Erfindung deutlich reduziert werden. Es wurde außerdem festgestellt, daß erfindungsgemäß hergestellte elektrochrome Schichten eine höhere Wärmebeständigkeit im Vergleich zu solchen Schichten zeigen, die ohne erfindungsgemäßen Zusatz zur Beschichtungsatmosphäre hergestellt wurden. Es wird vermutet, daß zumindest ein Teil dieser Effekte auf dem Einbau von Kohlenstoffatomen in die Matrix des elektrochromen Materials beruht. Tatsächlich konnte für erfindungsgemäß hergestellte Schichten durch Thermodesorptionsanalyse festgestellt werden, daß sie Kohlenstoff in der Größenordnung von einigen Atomprozent enthielten. Die Erfindung hat sich besonders bewährt bei der Herstellung von elektrochromen Elementen mit Li<sup>+</sup>-Ionen als Ladungsträgern, und insbesondere mit einem Polymerelektrolyten gemäß WO 95 / 31 746 A1.

Die Erfindung ist besonders gut anwendbar beim reaktiven DC- oder Mittelfrequenz-Sputtern von metallischen oder halbleitenden Targets in einer Argon, Sauerstoff und Kohlenwasserstoff(e) enthaltenden Beschichtungsatmosphäre. Sie kann jedoch grundsätzlich auch beim HF-Sputtern von oxidischen Targets eingesetzt werden, wobei dann allerdings der Sauerstoffgehalt der Beschichtungsatmosphäre im Normalfall geringer sein wird als bei der reaktiven Kathodenzerstäubung. Erfindungsgemäß hergestellte elektrochrome Schichten werden mit besonderem Vorteil eingesetzt zur Fertigung von hermetisch versiegelten elektrochromen Elementen, bei denen die Anzahl der für den Ladungstransport zur Verfügung stehenden Ladungsträger begrenzt ist. Dabei ist die Erfindung nicht auf elektrochrome Elemente mit Li<sup>+</sup>-Ionen als Ladungsträgern

- 6 -

beschränkt. Vielmehr können auch H<sup>+</sup>-Ionen oder andere positiv geladene Ionen verwendet werden.

Die Erfindung wird nachfolgend an Ausführungsbeispielen erläutert.

Die einzige Figur zeigt als Prinzipdarstellung ein elektrochromes Element mit einer erfindungsgemäß hergestellten elektrochromen Schicht. Das elektrochrome Element besteht aus einer ersten Glasscheibe 10 und einer zweiten Glasscheibe 12, die beide im wesentlichen eben sind und Abmessungen von beispielsweise etwa 40 · 80 cm<sup>2</sup> haben. Die erste Glasscheibe 10 trägt an ihrer in der Zeichnung nach unten weisenden Fläche eine erste Leitschicht 14, bei der es sich beispielsweise um eine Indium-Zinnoxid (ITO)-Schicht mit einer Dicke von 300 nm handelt. Auf die erste Leitschicht 14 ist eine elektrochrome Schicht 16 aus WO<sub>x</sub> nach dem Verfahren gemäß der Erfindung aufgetragen. Die zweite Glasscheibe 12 trägt an ihrer der ersten Glasscheibe 10 zugewandten Seite eine zweite Leitschicht 18, die beispielsweise ebenfalls aus Indium-Zinnoxid besteht, mit einer Dicke von 300 nm. An die zweite Leitschicht 18 schließt sich an der der zweiten Glasscheibe 12 gegenüberliegenden Seite eine Ionenspeicherschicht aus Ce<sub>x</sub>Ti<sub>y</sub>O<sub>z</sub> mit einer Dicke von 280 nm an, die bevorzugt ebenfalls nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wurde. Die beiden mit den vorstehend beschriebenen Beschichtungen versehenen Glasscheiben 10, 12 sind nach Art einer Verbundscheibe durch eine Ionenleitschicht 22 miteinander verbunden, welche bei dem gezeigten Ausführungsbeispiel eine Dicke von 1 mm hat und aus einer Kunststoffmatrix mit eingelagerten Salzen besteht (Polymer-Elektrolyt). Eine randseitige Abdichtung 24 dichtet die Ionenleitschicht 22 zur Elementaußenseite hin ab. Durch sie sind auch in üblicher Weise die mit den Leitschichten 14, 18 verbundenen Kontakte 26, 28 nach außen geführt.

Die folgenden Beispiele veranschaulichen anhand der Beschichtung von Probe-Glasscheiben nach einem bekannten Verfahren und nach Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung, wie Blindladung und Konditionierungszeit bei Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen in der Beschichtungsatmosphäre reduziert werden.

#### Beispiele 1 - 4

Mit Indium-Zinnoxid (ITO) als Leitschicht mit einem Flächenwiderstand von 10 Ω versehene Glasscheiben der Abmessung 10 · 10 cm<sup>2</sup> und der Dicke 2 mm wurden in einer DC-Magnetron-

- 7 -

Kathodenzerstäubungsanlage mit  $\text{WO}_x$  in einer Dicke entsprechend Spalte 2 der Tabelle 1 beschichtet. Die jeweilige Zusammensetzung der Beschichtungsatmosphäre ergibt sich aus den Spalten 3 - 7. Die Angabe "Teile" meint dabei relative Volumenanteile. Die Blindladung wurde im Anschluß an die Schichtherstellung dadurch bestimmt, daß die beschichtete Scheibe in einen Flüssigelektrolyten (Polypropylencarbonat mit  $\text{Li}^+$ -Salz) getaucht und einem Lade-/Entladezyklus unterworfen wurde, wobei sich die Blindladung als auf eine Einheitsfläche bezogene Differenz der jeweils geflossenen Ladung bestimmt.

Die Konditionierungszeit wurde an kompletten elektrochromen Elementen des Aufbaus Glas/ITO-Leitschicht/  $\text{WO}_x$ -Elektrode/ Polymer-Elektrolyt/ Ce-Ti-Oxid-Gegenelektrode/ ITO-Leitschicht/ Glas bestimmt.

Tabelle 1

Bsp. Nr.	Dicke [nm]	Relati-ver Vo-lumen-anteil Ar	Relati-ver Vo-lumen-anteil O <sub>2</sub>	Relati-ver Vo-lumen-anteil KW	KW	Gesamt-druck [10 <sup>-2</sup> mbar]	Blind-ladung [mC/cm <sup>2</sup> ]	Kond.-zeit [h]
1	255	4	3	--	--	1,4	10,7	60
2	260	2	2	1	Methan	2,5	3,2	20
3	255	2	2	2	Methan	3,3	-0,3	1
4	270	2	2	2	Äthan	3,8	0,8	4

Es wird deutlich erkennbar, daß die Blindladung und damit die Konditionierungszeit durch den erfindungsgemäßen Zusatz eines Kohlenwasserstoffgases deutlich reduziert wird. Der Beschichtungsprozeß verlief vergleichsweise stabil. Störende Kontaminationen der Beschichtungsanlage wurden nicht beobachtet.

Weitere, hier nicht dargestellte Versuche zeigten eine reduzierte Blindladung und insgesamt verbesserte Schichteigenschaften auch bei Ionenspeicherschichten wie Cer-Titan-Oxid oder Titan-Vanadium-Oxid.

- 8 -

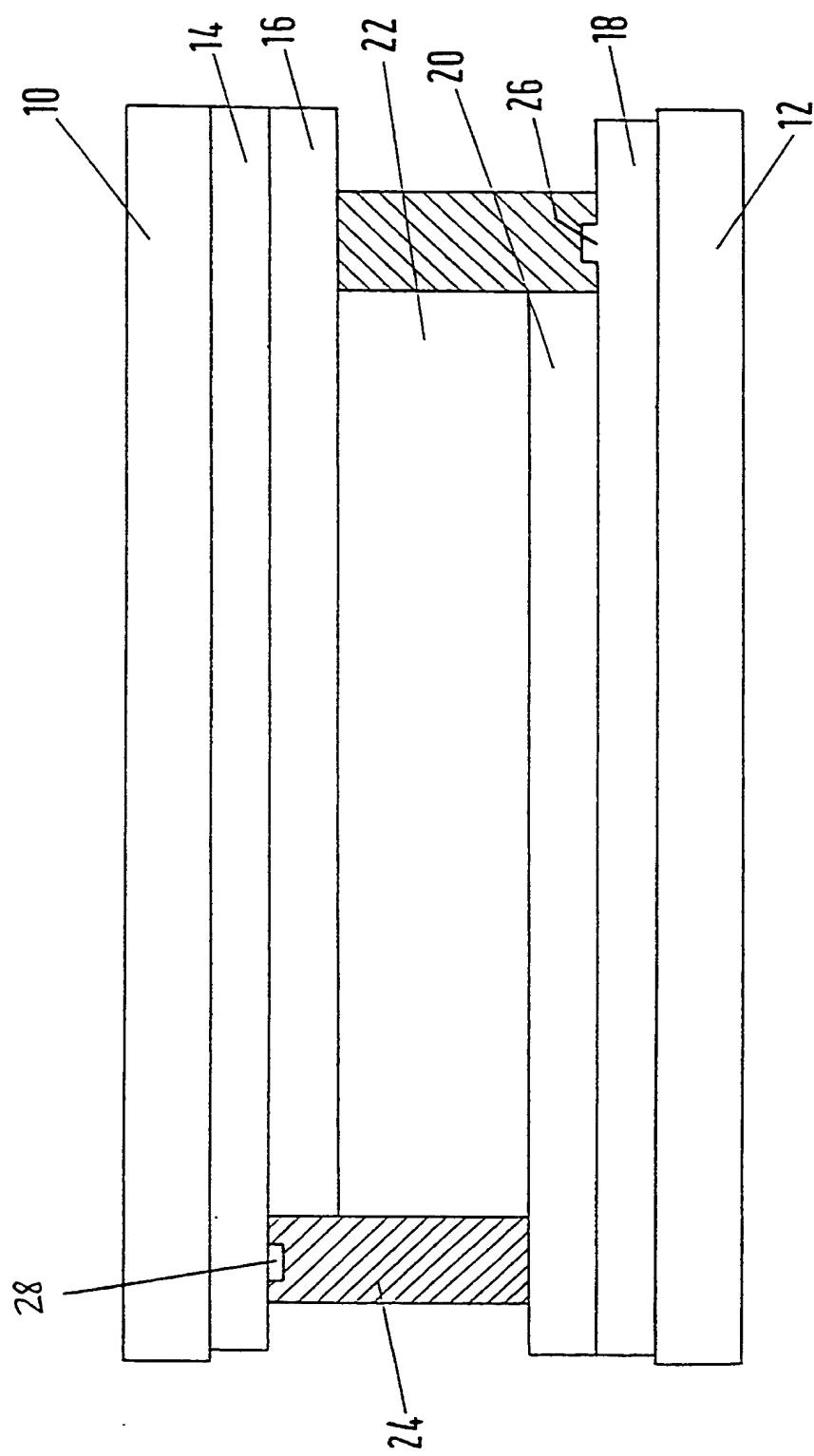
Es versteht sich, daß die Erfindung auch auf andere als die beispielhaft dargestellten elektrochromen Elemente anwendbar ist. So können insbesondere andere Materialien als ITO, z.B. mit Fluor oder Antimon dotiertes SnO<sub>2</sub>, für die Leitschichten eingesetzt werden. Auch ist es möglich, andere Elektrolyten anstelle des vorzugsweise eingesetzten Polymerelektrolyten entsprechend WO 95 / 31 746 A1 zu verwenden. Zwar zeigen sich die Vorteile der Erfindung vor allem bei hermetisch versiegelten elektrochromen Elementen mit begrenzter Menge an Ladungsträgern. Sie ist jedoch ebenfalls mit Vorteil einsetzbar bei elektrochromen Elementen, die vor dem Zusammenbau mit Ladungsträgern gesättigt oder gar übersättigt werden.

## Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen einer elektrochromen Schicht auf einem Substrat durch Kathodenzerstäubung eines Targets in einer ein Edelgas, insbesondere Argon, und Wasserstoffionen enthaltenden Beschichtungsatmosphäre, dadurch gekennzeichnet, daß der Beschichtungsatmosphäre mindestens ein gasförmiger Kohlenwasserstoff zugesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Beschichtungsatmosphäre mindestens ein gasförmiger gesättigter Kohlenwasserstoff zugesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Kohlenwasserstoff Methan verwendet wird.
4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Kohlenwasserstoff Ethan, Propan oder Butan verwendet wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Beschichtungsatmosphäre außerdem Sauerstoff zugesetzt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Volumenverhältnis von zugesetztem Kohlenwasserstoff zu zugesetztem Sauerstoff im Bereich von 3 : 1 bis 1 : 3, insbesondere etwa 1 : 1, liegt.
7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Volumenverhältnis von Edelgas, insbesondere Argon, zu Sauerstoff im Bereich von 3 : 1 bis 1 : 3, insbesondere etwa 1 : 1, liegt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß mit einem Gesamtdruck der Beschichtungsatmosphäre von  $0,3 \cdot 10^{-2}$  mbar bis  $10^{-1}$  mbar, insbesondere von  $1 \cdot 10^{-2}$  mbar bis  $4 \cdot 10^{-2}$  mbar, gearbeitet wird.

- 10 -

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß ein aus Wolfram oder einer Wolframlegierung bestehendes Target eingesetzt wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß ein Molybdän, Titan, Cer, Vanadium und/oder Zirkon enthaltendes Target verwendet wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die elektrochrome Schicht (16, 20) in einer Dicke im Bereich von 50 nm bis 500 nm aufgebracht wird.
12. Elektrochromes Element mit mindestens einer elektrochromen Schicht (16, 20), die nach einem Verfahren gemäß einem der vorangehenden Ansprüche hergestellt wurde.
13. Elektrochromes Element nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß als Ladungsträger  $\text{Li}^+$ -Ionen eingesetzt werden.





4

5

6

7

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 99/02582

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 IPC 7 C23C14/08 G02F1/15 C09K9/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 IPC 7 C23C C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category <sup>a</sup>	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 96 06203 A (OPTICAL COATING LABORATORY INC) 29 February 1996 (1996-02-29) page 1, line 29 -page 3, line 5 paragraph '000D!	12,13
A	DE 43 05 414 A (LINDE AG) 25 August 1994 (1994-08-25) claims 1,2	1-11
	-----	-----

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

<sup>a</sup> Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
4 February 2000	11/02/2000
Name and mailing address of the ISA  European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Ekhult, H

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

## Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 99/02582

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9606203 A	29-02-1996	EP 0776383 A JP 10501847 T	04-06-1997 17-02-1998
DE 4305414 A	25-08-1994	NONE	

INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

In: internationales Aktenzeichen

PCT/DE 99/02582

A. KLASSEFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C23C14/08 G02F1/15 C09K9/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C23C C09K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 96 06203 A (OPTICAL COATING LABORATORY INC) 29. Februar 1996 (1996-02-29) Seite 1, Zeile 29 -Seite 3, Zeile 5 Absatz '000D!	12, 13
A	---	1-11
A	DE 43 05 414 A (LINDE AG) 25. August 1994 (1994-08-25) Ansprüche 1, 2 -----	1-11

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grunde angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
4. Februar 2000	11/02/2000
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Ekhult, H

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Ir. nationales Aktenzeichen

**PCT/DE 99/02582**

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9606203 A	29-02-1996	EP 0776383 A JP 10501847 T	04-06-1997 17-02-1998
DE 4305414 A	25-08-1994	KEINE	